

26 B 11 ①, ②
 (25 H 31)
 (26 B 151)
 (26 B 022)
 (26 B 121)
 (25 H 05)

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告
 昭 44-2719
 公 告 昭 44. 2. 4

(全 6 頁)

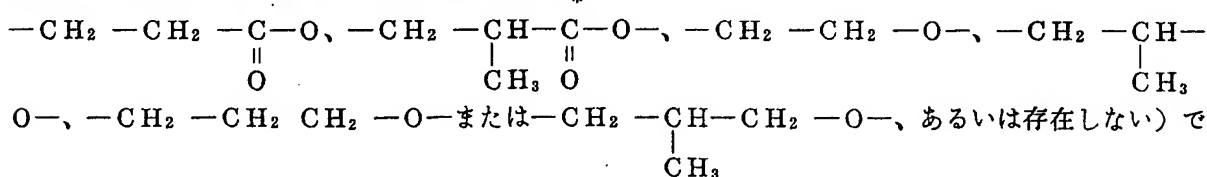
安定なポリオレフィン組成物の製造法

特 願 昭 41-4223
 出 願 日 昭 41. 1. 25
 発 明 者 中塚和夫
 大竹市小方町鞍掛1760
 同 井手文雄
 大竹市西栄2の5の7.
 同 伊藤一男
 大竹市小方町黒川54
 同 中川修
 大竹市小方町黒川36
 同 川上彰一
 大竹市西栄2の4
 出 願 人 三菱レイヨン株式会社
 東京都中央区京橋2の8
 代 表 者 清水喜三郎
 代 理 人 弁理士 田村武敏

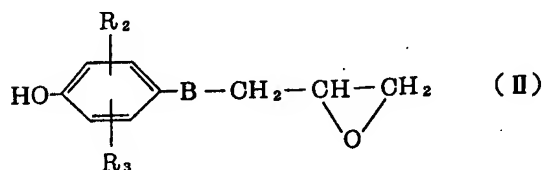
発明の詳細な説明

本発明は、光、熱、酸素等に対するポリオレフィンの優れた安定化方法に関するものである。

一般に、ポリオレフィン特にポリエチレン、ポリプロピレンはすぐれた機械的性質を有しているので、繊維、フィルムその他の成形品として極めて有用なものであるが、反面加工時の熱酸化により、或いは製品として実用に供した場合、光、熱等により着色したり、劣化したりするなどの大



示される化合物の少なくとも1種と一般式：



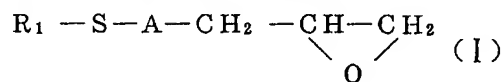
(但し、式中R₂、R₃はいずれか一方が水素または両方ともC₁～C₁₈のアルキル基、Bは—

*な欠点を有しているために、その実用性が著しく阻害されている現状である。

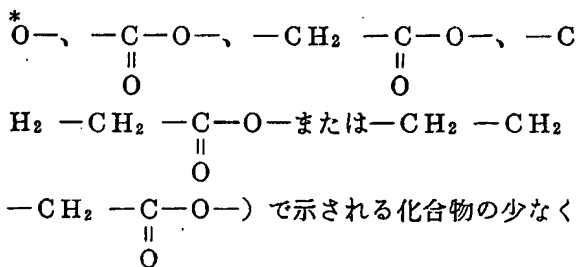
従つて、従来からこれらの劣化現象を防止するために種々の方法が提案されており、例えば繊維の場合にはポリオレフィンにあらかじめ適当な抗酸化剤、パーオキサイド分解剤、光安定剤等を添加して繊維化する方法が行なわれているが、この方法の場合に用いられる従来公知の安定剤の多くは各種処理、例えば熱水処理、加熱蒸熱処理、精練あるいはドライクリーニング処理などによつて繊維中から逃散ないし溶出して永久的安定性が確保できないという致命的な欠点があるのである。

そこで、本発明者等は、上述のような現状に鑑み、これらの欠点を改良するために、特にポリオレフィン成形物から安定剤が逃散ないし溶出しないポリオレフィンの安定化法について鋭意研究中のところ、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、ポリオレフィンに対してまずカルボキシル基を有する単量体の少なくとも1種をグラフトせしめ、ついで得られたグラフトポリオレフィンにさらに一般式：

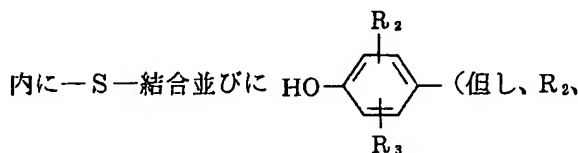


(但し、式中R₁は炭素数1以上の直鎖乃至分岐のあるアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環式基、Aは—CH₂— $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ —、



とも1種とを反応せしめることを特徴とするポリ

オレフィン安定化方法を要旨とする第1の発明と、上述のグラフトポリプロピレンに上記一般式(I)並びに一般式(II)で示される化合物のそれぞれの少なくとも1種を反応せしめた系に、さらに未変性ポリオレフィンを混合せしめることを特徴とするポリオレフィンの安定化法を要旨とする第2の発明とからなり、本発明の安定化方法によると上記グラフトポリオレフィンと上記一般式(I)並びに一般式(II)で示される化合物の反応により同一分子



R₃は前記一般式の場合と同じ)が共有せしめられるポリオレフィンの性能を何ら低下させることなく安定性を向上せしめるとともに製造時の熱処理、精練、ドライクリーニング処理などによつても安定性の低下がほとんど認められない安定なポリオレフィンが簡易に得られるのである。

本発明の場合は、まずポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ—3—メチルブテン—1、ポリ—4—メチルペンテン—1、などのようなポリオレフィンに対してカルボキシル基を有する単量体の少なくとも1種をグラフトせしめるのであるが、この場合のカルボキシル基を有する単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸およびこれらジカルボン酸のモノエステル、例えばマレイン酸水素メチル、フマル酸水素メチル、フマル酸水素エチル、およびマレイン酸無水物等があげられ、これらの単量体は単独でグラフト重合せしめるかあるいは他のビニル単量体、例えばスチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、ビニルアセテート等と併用し混成グラフト重合せしめることによつてポリオレフィンに導入せしめるのである。

上述したようなカルボキシル基を有する単量体をポリオレフィンにグラフトせしめる方法としては、特に限定されるものではなく、通常の方法例えばポリオレフィンを上記単量体と共存せしめた共存系にラジカル重合開始剤を作用させるかあるいはこの共存系に電離性放射線を照射することによつてグラフトを行なわしめる方法やポリオレフィンをあらかじめ酸素、過酸化物、オゾンまたは電離性放射線によつて活性化して後単量体と接触

せしめることによつてグラフトを行なわしめる方法等をそのまま採用することができるのである。

次に、上述のようにして得られたグラフトポリオレフィンに、さらに一般式(I)並びに一般式(II)で表わされる化合物のそれぞれの少なくとも1種を同時に又は二段的に反応せしめるのであるが、この場合の該化合物を具体的に例示すると、一般式(I)に該当するものとしては例えば1—メチルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—エチルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—プロピルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—イソプロピルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—ブチルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—イソブチルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—第3級ブチルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—ペンチルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—ヘキシルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—ヘプチルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—オクチルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—デシルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—ドデシルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—テトラデシルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—ヘキサデシルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—オクタデシルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—フェニルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—ベンジルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—シクロヘキシルチオール—2、3—エポキシプロパン、1—ベンゾチアゾリル—2、3—エポキシプロパン、3—ブチルチオプロピルグリシジルエーテル、2—メチル—3—ブチルチオプロピルグリシジルエーテル、3—ドデシルチオプロピルグリシジルエーテル、2—メチル—3—ドデシルチオプロピルグリシジルエーテル、3—フェニルチオプロピルグリシジルエーテル、2—メチル—3—フェニルチオプロピルグリシジルエーテル、3—ベンジルチオプロピルグリシジルエーテル、2—メチル—3—ベンジルチオプロピルグリシジルエーテル、3—ベンゾチアゾリルチオプロピルグリシジルエーテル、ブチルチオエチルグリシジルエーテル、ドデシルチオエチルグリシジルエーテル、フェニルチオエチルグリシジルエーテル、ベンジルチオエチルグリシジルエーテル、ベンゾチアゾリルチオエチルグリシジルエーテル、メチルチオ酢酸グリシジル、ブチルチオ酢酸グリシジル、ドデシルチオ酢酸グリシジル、フェニルチオ酢酸グリシジル、ベンジルチオ酢酸グリシジル、シクロヘキシルチオ酢酸グリシジル、ベンゾチア

ゾリルチオ酢酸グリシジル、3-メチルチオプロピオン酸グリシジル、2-メチル-3-メチルチオプロピオン酸グリシジル、3-ブチルチオプロピオン酸グリシジル、2-メチル-3-ブチルチオプロピオン酸グリシジル、3-ドデシルチオプロピオン酸グリシジル、2-メチル-3-ドデシルチオプロピオン酸グリシジル、3-フェニルチオプロピオン酸グリシジル、2-メチル-3-フェニルチオプロピオン酸グリシジル、3-ベンジルチオプロピオン酸グリシジル、2-メチル-3-ベンジルチオプロピオン酸グリシジル、3-シクロヘキシルチオプロピオン酸グリシジル、2-メチル-3-シクロヘキシルチオプロピオン酸グリシジル、3-ベンゾチアゾリルチオプロピオン酸グリシジル、2-メチル-3-ベンゾチアゾリルチオプロピオン酸グリシジル、等があげられ、一般式(II)に該当するものとしては、例えば2-第3級ブチル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール、3-第3級ブチル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級アミル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール、3-第3級アミル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級ヘキシル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール、3-第3級ヘキシル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級オクチル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール、3-第3級オクチル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級ブチル-6-メチル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-6-ジ第3級ブチル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級オクチル-6-メチル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級ブチル-5-メチル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級オクチル-5-メチル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール、3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸グリシジル、3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸グリシジル、3-第3級ブチル-6-メチル-6-4-ヒドロキシ安息香酸グリシジル、3-第3級オクチル-5-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸グリシジル、3-第3級ブチル-5-エチル-4-ヒドロキシ安息香酸グリシジル、2-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸グリシジル、2-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸

グリシジル、2-(3-第3級ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸グリシジル、2-(3-第3級ブチル-5-エチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸グリシジル、2-(3-第3級オクチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸グリシジル、3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸グリシジル、3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸グリシジル、3-(3-第3級ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸グリシジル、3-(3-第3級ブチル-5-エチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸グリシジル、3-(3-第3級オクチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸グリシジル、4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酪酸グリシジル、4-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酪酸グリシジル、4-(3-第3級ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)酪酸グリシジル、4-(3-第3級ブチル-5-エチル-4-ヒドロキシフェニル)酪酸グリシジル、4-(3-第3級オクチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)酪酸グリシジル等があげられる。

上記グラフトポリオレフィンに上記一般式(I)並びに一般式(II)で示される化合物を反応せしめる場合の反応条件としては、80～300℃の温度で接触させることが必要であり、この際適当な稀釈剤例えばキシレン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を用いるようにしてもよい。

なお、上述のようにして得られるポリオレフィン反応生成物中における一般式(I)並びに一般式(II)で示される化合物の付加の割合は、上記グラフトポリオレフィン中のカルボキシル基の90～10%が一般式(I)で示される化合物と付加し、10～90%が一般式(II)で示される化合物と付加するのが好ましい。

本発明における第1の発明の場合は、前記グラフトポリオレフィンに前述の一般式(I)並びに一般式(II)で示される化合物のそれぞれの少なくとも1種を反応させることによつてポリオレフィンの有する前述したような本質的な欠点を改良せしめたポリオレフィンの安定化方法であり、その作用機構についてはいまだ充分明らかでないが一般市販の安定剤を単に混合するのに比較して本発明の場合は上記一般式(I)並びに一般式(II)で示される安定

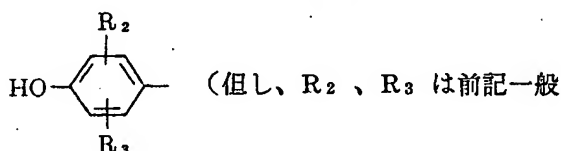
剤が化学的結合によりグラフトポリオレフィンに導入されているため溶剤に対する溶解性ないし逃散性がなく、そのため製造時の熱処理、精練、ドライクリーニング処理などによる安定剤の脱落のない安定なポリオレフィンになるものと思料されるのである。

なお、第1の発明の場合、グラフトポリオレフィン中に分岐ポリマーとして含まれる前記カルボキシル基を有する単量体の含有率としては0.1~30重量%の範囲が適当であり、特に0.5~20重量%の範囲が好ましい。

第2の発明は第1の発明と同様の方法によつて得られた系にさらに未変性ポリオレフィンを混合せしめるようにすることによつて安定なポリオレフィンを得るようにしたものであり、この場合のグラフトポリオレフィン中における分岐ポリマーの含有率及び一般式(I)、(II)で示されるそれぞれの化合物の付加率は未変性ポリオレフィンによる稀釈の程度に応じて調節することが必要であるが、この製造法は操作が簡易に遂行できるので工業的製造法の見地からして非常に重要であるし、さらに安定なポリオレフィンが安価に得られるという一大利点をも期待できるのである。

なお、本発明の安定化方法により得られるポリオレフィンには、他の公知のパーオキサイド分解剤、紫外線吸収剤、及び酸化チタン等のツヤ消剤、染色性改良、その他の目的のための添加剤を混合するようにしても何ら差しつかえなく、この場合の公知の安定剤、添加剤等は通常の方法例えばブレンダー、ミキサー、ニーダー、ロール等により容易に混合せしめることができるのである。

以上説明したように、本発明のポリオレフィンの安定化方法によると、前記グラフトポリオレフィンと前記一般式(I)並びに一般式(II)で示される化合物との間の独得的作用により強固な化学結合が形成され同一分子内に—S—結合並びに



式の場合と同じ)が共有されるのでポリオレフィンの性能を何ら低下させることなく安定性を向上せしめると共に、製造時の熱処理、精練、ドライクリーニング処理などによる脱落のない安定なポリオレフィンが簡易に得られるので、本発明の出現はスチレンの今後の発展に大きく貢献するもので

ある。

以下、具体的な実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

なお、実施例中の部はすべて重量部の意である。

実施例 1

(A): ポリプロピレン粉末を空气中110℃で3時間加熱することによつて過酸化し、ハイドロパーオキサイドを0.05%生成せしめた。

この過酸化ポリプロピレン300部に、メタクリル酸25部およびメタノール500部を重量釜に仕込み、窒素下で80℃で8時間重合を行つた。

反応終了後混合物を大量のメタノール中に注ぎ濾別し、残渣をメタノールでよく洗滌し、最後に減圧乾燥したところ、得られたグラフトポリプロピレン中のメタクリル酸の含有率は4.7重量%であつた。

上述のようにして得られたグラフトポリプロピレン40部と1-ドデシルチオ-2,3-エポキシプロパン0.1部および3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸グリシジル0.1部とを混練機中200℃で20分間混練した。

次いで270℃で熔融紡糸し、130℃で延伸して原糸を得た。この原糸をテトラクロエチレン中浴比1:50で32℃20分間処理してドライクリーニング処理糸を得た。

(B): 上記(A)の場合で得られたグラフトポリプロピレン40部と3-ブチルチオプロピオン酸グリシジル0.1部および2-第3級ブチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール0.1部を混練機中200℃で20分間混練し、ついで(A)の場合と同様にして原糸、ドライクリーニング処理糸を得た。

(C): 比較例として未変性ポリプロピレンに公知の安定剤 "Ionol" (シエル社製: 主成分2,6-ジ-第3級ブチル-4-メチルフェノール) 0.25重量%および "DLTDP" (ACC社製: 主成分ジ-ドデシル-3,3'-チオジプロピオネート) 0.25重量%を添加し、(A)の場合と同様にして原糸、ドライクリーニング処理糸を得た。

次に、これらの試料について140℃の熱風乾燥機中で加速劣化試験を行なつたところ、劣化開始時間(hr)について第1表のような結果が得られた。

第 1 表

試料番号	原糸	ドライクリーニン グ処理糸
(A)	8 6	7 9
(B)	9 3	8 7
(C)	1 3 7	3 1
安定剤なし	2	2

上述の第1表の結果よりしても、本発明の方法に従つて得られた(A)および(B)試料の場合は従来の安定剤添加の場合に比して脱落がなく優れた永久的安定性が附与されていることが明瞭に確認できた。

实施例 2

実施例１と同様の方法によつて得られた過酸化ポリプロピレン３００部にメタクリル酸３０部、スチレン７０部およびメタノール５００部を一緒にして重合釜に仕込み、窒素下８０℃で８時間重合を行つた。

反応終了後混合物を大量のメタノール中に注ぎ、濾別し、残渣をメタノールおよびジメチルホルムアミドで洗滌し最後に減圧乾燥せしめたところ、得られたグラフトポリプロピレン中のスチレン-メタクリル酸の含有率は14.5重量%であり、また分析の結果メタクリル酸の含有率は6.8重量%であつた。

このようにして得られたグラフトポリプロピレン40部と2-第3級ブチル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェノール3.5部およびドデシルチオグリシジルエーテル4.8部を200℃で20分間混練して反応生成物を得た。

この反応生成物の赤外線吸収スペクトルには波数 910 cm^{-1} のエポキシ基の吸収は消失し、新たに 3500 cm^{-1} の水酸基にもとづく吸収が認められた。

このようにして得られた反応生成物を未変性ポリプロピレンで20倍に稀釈し、270℃で溶融紡糸し、130℃で延伸して原糸を得た。

この原糸をテトラクロルエチレン中浴比1:50で、32℃20分間処理してドライクリーニング処理糸を得た。

つぎに、これらの試料について140℃の熱風乾燥機中で加速劣化試験を行つたところ、劣化開始時間(h r)について第2表のような結果が得られた。

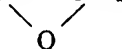
第 2 表

評価項目	試料系別	原糸	ドライクリーニング処理糸
劣化開始時間 (hr)		58	51

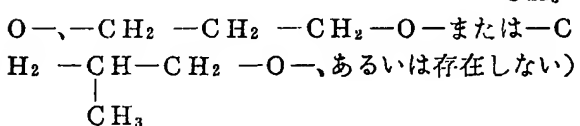
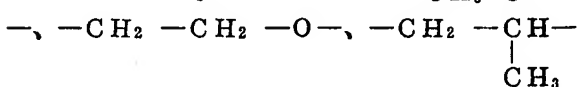
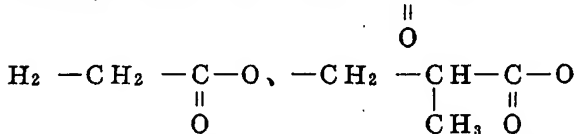
この結果からしても、グラフトポリプロピレン中のカルボキシル基を、前述した一般式(I)および一般式(II)の化合物と反応せしめて得られた反応生成物を未変性ポリプロピレン稀釈して用いても従来の安定剤の場合に比して脱落がなく、優れた永久的安定性が附与されることが認められた。

特許請求の範囲

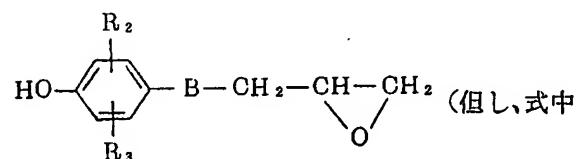
1 ポリオレフィンに対してまずカルボキシル基を有する単量体の少なくとも1種をグラフトせしめ、ついで得られたグラフトポリオレフィンにさらに一般式： $R_1-S-A-CH_2-CH=CH_2$



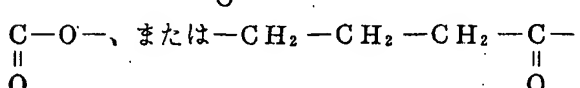
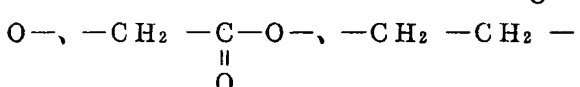
(但し、式中R₁は炭素数1以上の直鎖乃至分岐のあるアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環式基、Aは—CH₂—C—O—、—C—



で示される化合物の少なくとも 1 種と一般式：



R_2 、 R_3 はいずれか一方が水素または両方とも
 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基、 B は $-O-$ 、 $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-$

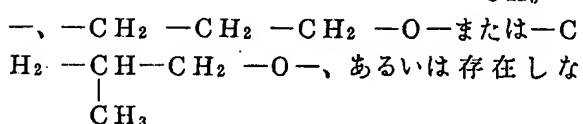
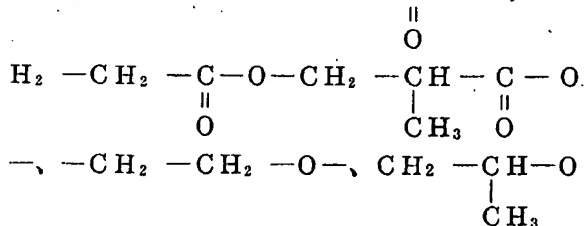


0-1) で示される化合物の少なくとも1種とを反応せしめることを特徴とするポリオレフィンの安定化方法。

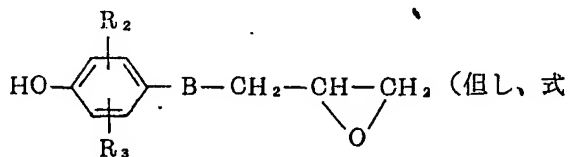
2 ポリオレフィンに対してまずカルボキシル基を有する単量体の少なくとも1種をグラフトせしめ、ついで得られたグラフトポリオレフィンにさらに一般式： $R_1-S-A-CH_2-CH-CH_2$



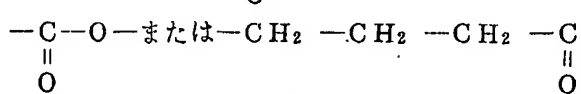
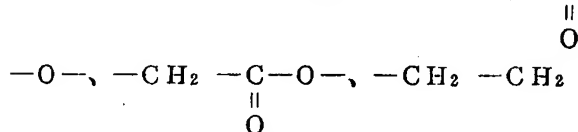
(但し式中 R_1 は炭素数1以上の直鎖乃至分岐のあるアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環式基、 A は $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$ 、 $-\text{C}$



い)で示される化合物の少なくとも1種と一般式:



中 R_2 、 R_3 はいずれか一方が水素または両方とも $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のアルキル基、 B は $-\text{O}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$



$-\text{O}-$)で示される化合物の少なくとも1種とを反応せしめた系に、さらに未変性ポリオレフィンとを混合せしめることを特徴とするポリオレフィンの安定化方法。